

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-288863

(43)Date of publication of application : 27.10.1998

(51)Int.Cl.

G03G 9/09

G03G 9/087

(21)Application number : 09-095411

(71)Applicant : TOYO INK MFG CO LTD

(22)Date of filing : 14.04.1997

(72)Inventor : MIYAJIMA KOICHIRO
MAKI HITOSHI

(54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING YELLOW TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrostatic charge image developing yellow toner that hardly generates emit odor when it is used.

SOLUTION: This yellow toner is prepared by kneading a disazo pigment with at least a binder resin and controlling a content of amines to ≤ 20 ppm. The disazo pigment is prepared by causing a tetrazopbenzidine solution to react with a coupler solution containing a stoichiometrically excessive amount of acetoanilides to the benzidines and adding a hypoiodite to the obtained disazo pigment slurry to decompose the excess of acetoanilides into an NH_3 gas and water-soluble organic matter and to reduce amounts of acetoanilides in the pigment and aromatic amines derived from acetoanilides.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.04.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 28.10.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P) (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開平10-28863
(43) 公開日 平成10年(1998)10月27日

(3) Int.Cl. ⁶		識別記号	F I
G 0 3 G	9/08	G 0 3 G	9/08
	9/087		3 6 1 3 8 1
(21) 出願番号	特願平9-85411	(71) 出 願 人	000222118 東洋インキ製造株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番3号
(22) 出願日	平成9年(1997)4月14日	(72) 発明者	宮 嶋 浩一朗 東京都中央区京橋二丁目3番3号 東洋インキ製造株式会社内
		(72) 発明者	牧 均 東京都中央区京橋二丁目3番3号 東洋インキ製造株式会社内
		審査請求	未請求 請求項の数8 O L (全 8 頁)

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用イエロートナー

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 使用時に臭気を生じ難い静電荷像現像用イエロートナーを提供する。

【解決手段】 ジスアゾ顔料 (1) と、少なくともも結着樹脂とを溶融混練して成り、アミン類の含有量が20 p p m以下であることを特徴とする静電荷像現像用イエロートナー。ジスアゾ顔料 (1) は、ベンジジン類のテトラゾ溶液と、該ベンジジン類に対して化学量論的に過剰のアセトアセトアニリド類を含むカッゾラー液とをカッゾリング反応させて得られるジスアゾ顔料スラリーに、次亜ヨウ素酸塩を添加し、過剰のアセトアセトアニリド類をNH₃ガスと水溶性の有機物に分解処理することによって顔料中のアセトアセトアニリド類及び該アセトアセトアニリド類に由来する芳香族アミン類を低減せしめたものである。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジスアゾ顔料 (1) と、少なくともも結着樹脂とを溶融混練して成り、アミン類の含有量が20 p p m以下であることを特徴とする静電荷像現像用イエロートナー。

【請求項2】 ジスアゾ顔料 (1) が、ベンジジン類のテトラゾ溶液と、該ベンジジン類に対して化学量論的に過剰のアセトアセトアニリド類を含むカッゾラー液とをカッゾリング反応させて得られるジスアゾ顔料スラリーに、次亜ヨウ素酸塩を添加し、次いでpH 5. 5以下に調製して、析出させたヨウ素により過剰のアセトアセトアニリド類を処理してなることを特徴とする静電荷像現像用イエロートナー。

【請求項3】 ジスアゾ顔料 (1) が、析出ヨウ素によって過剰のアセトアセトアニリド類を処理した後に、乾燥工程を経ずに水溶性の無機塩及び水溶性溶剤を添加し、混練した後に該水溶性の無機塩及び該水溶性溶剤を除去してなる処理ジスアゾ顔料 (3) であることを特徴とする請求項2記載の静電荷像現像用イエロートナー。

【請求項4】 ジスアゾ顔料 (1) が、析出ヨウ素によって過剰のアセトアセトアニリド類を処理した後に、乾燥工程を経てから水溶性の無機塩及び水溶性溶剤を添加し、混練した後に該水溶性の無機塩及び該水溶性溶剤を除去してなる処理ジスアゾ顔料 (4) であることを特徴とする請求項2記載の静電荷像現像用イエロートナー。

【請求項5】 該水溶性の無機塩及び該水溶性溶剤を除去した後、ジスアゾ顔料 (3) 又は (4) と水との混合物を分散用樹脂と共に加熱混練し、水を除去した後に、結着樹脂を加え溶融混練して成ることを特徴とする請求項3又は4記載の静電荷像現像用イエロートナー。

【請求項6】 該水溶性の無機塩及び該水溶性溶剤を除去した後、ジスアゾ顔料 (3) 又は (4) と水との混合物を結着樹脂と共に加熱混練し、水を除去して成ることを特徴とする請求項3又は4記載の静電荷像現像用イエロートナー。

【請求項7】 該水溶性の無機塩及び該水溶性溶剤を除去、乾燥した後、ジスアゾ顔料 (3) 又は (4) と結着樹脂と共に加熱混練して成ることを特徴とする請求項3又は4記載の静電荷像現像用イエロートナー。

【請求項8】 ジスアゾ顔料 (1) ～ (4) の平均粒径が0. 3 μm以下であり、顔料粒子の長さ短径の比が3. 0以下であることを特徴とする請求項1ないし7いずれか記載の静電荷像現像用イエロートナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法における静電潜像の現像のために使用されるイエロートナーに関する。

【0002】

【従来の技術】 電子写真法としては米国特許第2, 29

(2)

2

7, 691 1号明細書、特公昭42-23910号公報等の種々の方法が知られているが、光導電性物質を用いて種々の手段により感光体上に静電潜像を形成し、潜像を現像剤で現像し、紙等の転写材にトナー粉画像を転写した後、加熱、圧力、加熱加圧あるいは溶剤蒸気などにより定着しコピーを得る。また通常残留した現像剤を除去するクリーニング工程が設けられている。静電潜像を可視化する現像方法は例えば、米国特許第2, 874, 063号明細書に記載されている磁気アラジシ法、同2, 618, 522号明細書に記載のカスケード現像法、同3, 909, 258号明細書に記載の導電性の磁性現像剤を用いる方法などが知られている。これらの現像法に適用する現像剤としては、従来、天然あるいは合成樹脂中に染料又は顔料を分散させた微粉末が用いられている。例えば、ガリエンデルなどの結着樹脂中に着色剤を分散させたものを1〜20 μm程度に微粉砕した粒子が現像剤として使用されている。また、2成分現像剤を用いる場合には、現像剤が通常微粉などのキヤリ粒子と混合されて用いられている。近年、このような記録方法は、一般的な複写機だけでなくコンピュータの出力などに広く利用されているため、要求される性能もより高くなり、小型化、軽量化、低エネルギー化、メンテナンスフリー化といった種々の要求がなされるようになってきた。これらの要求を満たすために、現像剤に対する要求も年々厳しくなってきた。

【0003】 ジスアゾ系顔料は、静電荷像現像用トナー(以下、トナーと略す)にはもちろん、インキ、塗料等の分野で広く使用されている有用な黄色系顔料である。係るジスアゾ顔料は、ベンジジン類のテトラゾ成分とカッゾラーと呼ばれるアセトアセトアニリド類とをカッゾリング反応させることより得られる。カッゾリング反応は、カッゾラー粒子を分散させた弱酸性の水性スラリー中にテトラゾ成分は、化学的に不安定で容易に分解や縮合する。この傾向は特にアルカリ側で顕著で直ちに分解する。強酸性化ではかなり安定であるが、この領域ではカッゾリング反応も殆ど進行しない。このためカッゾリング反応は、弱酸性下で且つ注入したテトラゾが直ちにすべてカッゾラーと反応するような条件で行われる。

【0004】 一方、カッゾラーは、アルカリ側では良く溶解するものの、カッゾリング反応が行われる弱酸性下では溶解性がかなり悪く、大部分は固体で存在する。従って、カッゾリング反応は、カッゾラー粒子を分散させた弱酸性の水性スラリー中にテトラゾ溶液を注入する固液反応として行われる。このため、カッゾラーの溶解が何らかの理由で不十分だと、高い反応率が得られないことが多いとなる。

【0005】 カッゾリング反応の反応率は、水性スラリー中にカッゾラーを微細に良く分散せしめることによって向上させることができる。カッゾラー粒子の調整には

50

(5)

7

無機塩としては、食塩、塩化カリウム、芒硝等が挙げられる。水溶性の無機塩の使用量は、水溶性の溶剤に対して重量比で2～20倍、より好ましくは3～10倍である。

【0031】本発明においてソルトミリング処理に用いられる水溶性の溶剤は、水溶性であれば特に限定されないが、溶剤が蒸発し難いようにするために高沸点の溶剤を用いることが好ましい。水溶性の溶剤は結晶剤、結晶防止効果のために加えるものである。例として、2-（メトキシメトキシ）エタノール、2-メトキシエタノール、2-（イソペンチルオキシ）エタノール、2-（ヘキシルオキシ）エタノール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、液体ポリエチレングリコール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、低分子重ポリプロピレングリコール等が用いられる。水溶性の溶剤の使用量は、処理するジスアゾ顔料に対して、重量比で2～10倍が好ましい。

【0032】上記化合物の他に、ソルトミリング時に分散剤、可塑剤等の添加剤を併用しても良く、また2種以上の顔料を混合して処理しても良い。

【0033】本発明に於いては、上記のようなソルトミリング処理をおこなったジスアゾ系顔料（3）又は（4）は、常法に従い速過、水洗をくりかえして無機塩と溶剤を除去した後、乾燥せしめた状態で後述する結着樹脂と溶融混練しても良い、あるいは無機塩と溶剤を除去した後乾燥せずにジスアゾ系顔料（3）又は（4）と水との混合物を結着樹脂と一緒に溶融混練しても良いし、あるいは無機塩と溶剤を除去した後乾燥せずにジスアゾ系顔料（3）又は（4）と一緒に機械的剪断力を加えて混練し、ジスアゾ系顔料（3）又は（4）を分散用樹脂に移行させ、ジスアゾ系顔料（3）又は（4）の表面を分散用樹脂で被覆してから、水を除去し樹脂分散型ジスアゾ系顔料を得、係る樹脂分散型ジスアゾ系顔料を結着樹脂と溶融混練してトナーを得ることもでき、顔料が凝集し難いという点で第3の方法が最も好ましい。

【0034】上記第3の方法の場合に用いられる分散用の樹脂としては、後述する結着樹脂と同様のものを用いても良いし、別系統の樹脂を用いても良い。結着樹脂と別系統の樹脂を用いる場合には、顔料を高分散させるべく結着樹脂と相溶性が高い樹脂を用いることが好ましく、例えばポリエスチル系、スチレンアクリル系、エポキシ系の樹脂を挙げることができる。係る方法は、分

8

散用の樹脂とソルトミリング処理有機顔料との親和性を確保すべく加熱下で行うことが好ましい。係る工程には有機溶剤を使用することも可能であるが、有機溶剤に併用するのであれば、溶剤が蒸発し難いようにするために加熱温度を使用する有機溶剤の沸点以下にすることが好ましい。熱によって溶剤が蒸発してしまうと顔料微粒子が凝集してしまい透明性、発色性が悪くなるからである。但し、有機溶剤回収工程を必要とせず、エネルギーコスト及び環境安全の面からは水のみを使用する方が好ましい。

【0035】なお、ジスアゾ系顔料（3）又は（4）と水との混合物を分散用樹脂と一緒に機械的剪断力を加えて混練する工程においては、フラクソニン顔料誘導体、高分子型分散剤等が分散助剤を添加してもよい。

【0036】本発明において機械的剪断力を加える装置としては、ニーダー、加圧ニーダー、3本ローラー、エクストルダー及びベンジエルクミキサーに代表される高速回転する攪拌羽根等を複数具備する混合・混練ミキサーなどを挙げることができる。

【0037】また、本発明においてジスアゾ系顔料（3）又は（4）と水との混合物を分散用樹脂と一緒に機械的剪断力を加えて混練した後、水を除去する方法としては、一般的な乾燥方法の他、必要ならば3本ローラー等を用いても良い。

【0038】上記したような種々の方法で得、本発明において用いられるジスアゾ顔料の平均粒径は、0.3μm以下であることが好ましく、さらに0.2μm以下であることが好ましい。係る顔料を使用したトナーはOHPシート上で透明性及び鮮明性に優れた画像を形成し得る。また、顔料粒子の長径と短径の比、いわゆるアスペクト比は3.0以下であることが好ましい。本発明で使用するジスアゾ系顔料のアスペクト比は3.0以下が好ましくは、さらに好ましくは2.0以下である。アスペクト比が3.0より大きいと、顔料が針状であるためトナー表面から露出しやすく、外部環境の影響を受け易くなるため、帯電量の悪化傾向が悪化する。

【0039】本発明の静电荷像現用イエロートナーは、少なくとも結着樹脂と上述のジスアゾ顔料とを含有するものであり、結着樹脂とジスアゾ顔料とを予備混合したのちエクストルダーで溶融混練し、粉砕、分級していわゆる母体トナー粒子を得、係る母体トナー粒子に更に必要に応じて外添剤を混合して得ることができる。本発明の静电荷像現用イエロートナー用の母体トナー中には、ジスアゾ顔料を1～10重量%含有していることが好ましい。上記の範囲より少ないと画像濃度が低下し、多いと帯電性が低下し、カブリの原因となる。また、上記母体トナー粒子には例えばサリチル酸誘導体の金属塩、高分子型の4級アモニウム塩等の公知の帯電制御剤を含有させてもよく、外添剤としては疎水化処理した金属硫化物等や他の公知の添加剤を用いることがで

9

10

きる。

【0040】本発明において用いられる結着樹脂としては、定着性が良好な非線状樹脂、例えばポリエスチル系、アクリル系、スチレンアクリル系、エポキシ系等が挙げられる。特に好ましくはポリエスチル系樹脂で、ジオール成分にビスフェノールA-アルキレンオキシサイド付加物に代表されるビスフェノール誘導体またはその置換体を単独で用いるか、あるいは脂肪族ジアルコールと併用して用い、これらのジオール成分と2価以上のカルボキシル酸、例えばフタル酸、テレフタル酸、トリメリック酸等のカルボキシル酸成分とを、縮合又は共縮合したものが好適に用いられる。

【0041】

【実施例】以下実施例に基づいて本発明を説明する。例中部または%とあるのは、重量部または重量%を示す。
【合成例1】水600部に3.5%塩酸30部と3,3'-ジクロロベンジジン2.5.3部を加え、続いて、亜硝酸ナトリウム1.3.8部を加えてテトラゾ化してテトラゾ溶液を得た。一方、水3000部に水酸化ナトリウム17部とアセトアセト-メ-キシリジド42.0部を30℃で仕込みカプラーのアルカリ溶液とした。水600部に8.0%酢酸22部を加えた後、先のカプラーのアルカリ溶液を滴下し、カプラーを攪拌して下置液を調整し、この下置液にテトラゾ溶液を液面下から注入してカッティングさせた。得られた顔料スラリーに、ヨウ素3部、水酸化ナトリウム2部、水40部を混合して生成する次亜ヨウ素酸ナトリウム溶液を添加後、塩酸を用いてpH4.0とし、80℃に加熱した。60分間放置後、このスラリーを濾過、水洗および乾燥し、顔料とした。

【0042】【合成例2】アセトアセト-メ-キシリジドを使用する以外は合成例1と同様にしてカッティングした後、顔料スラリーを90℃に加熱し、60分間放置後、このスラリーを濾過、水洗及び乾燥し、顔料とした。

【0043】【合成例3】合成例4においてカッティング後の顔料スラリーを80℃に加熱し、90分間放置後、このスラリーを濾過、水洗及び乾燥し、顔料とした。

【実施例1】

非線状ポリエスチル樹脂

合成例1の顔料（C.1.ビグメントイエロー13）

8部

100部

ベンジエルクミキサー（三井鉱山（株）製）で上記原料を混合し、エクストルダーで溶融混練し、粉砕、分級してイエロートナー粒子を得た。得られたイエロートナー粒子の体積平均粒径をコールタウカンター（TAA-1I）で求めたところ8.5μmであった。上記イエロートナー粒子に対して疎水化処理したアナターゼ型酸化チタン微粒子を0.6%添加し、イエロートナーとした。

【0048】【実施例2～3】合成例2～3の顔料をそれぞれ1と同様にして使用し、イエロートナーを作製した。

【0049】【実施例4】合成例4で得られたジスアゾ系顔料（C.1.ビグメントイエロー17）：250部、塩化ナトリウム：1000部、およびジエチレング

(6)

10

* 加後、塩酸を用いてpH3.6とし、90℃に加熱した。60分間放置後、このスラリーを濾過、水洗および乾燥してジスアゾ系顔料（C.1.ビグメントイエロー14）を得た。

（合成例1）アセトアセト-2.5-メトキシ-4-クロロアニリドを5.7.0部使用する以外は合成例1と同様にしてカッティング反応させ、ヨウ素8部、水酸化ナトリウム6部、水120部を混合して生成する次亜ヨウ素酸ナトリウム溶液を添加後、塩酸を用いてpH4.0とし、70℃に加熱した。60分間放置後、このスラリーを濾過、水洗および乾燥してジスアゾ系顔料（C.1.ビグメントイエロー83）を得た。

【0043】【合成例4】アセトアセト-メ-キシリジドを使用する以外は合成例1と同様にしてカッティング反応させ、ヨウ素2部、水酸化ナトリウム2部、水30部を混合して生成する次亜ヨウ素酸ナトリウム溶液を添加後、塩酸を用いてpH3.8とし、80℃に加熱した。90分間放置後、このスラリーを濾過、水洗および乾燥してジスアゾ系顔料（C.1.ビグメントイエロー17）を得た。

【0044】【比較合成例1】合成例1においてカッティング後の顔料スラリーを30℃に加熱し、60分間放置後、このスラリーを濾過、水洗及び乾燥し、顔料とした。

【0045】【比較合成例2】合成例2においてカッティング後の顔料スラリーを90℃に加熱し、60分間放置後、このスラリーを濾過、水洗及び乾燥し、顔料とした。

【0046】【比較合成例3】合成例4においてカッティング後の顔料スラリーを80℃に加熱し、90分間放置後、このスラリーを濾過、水洗及び乾燥し、顔料とした。

【0047】

【0050】次に下記の材料をスーパ-ミキサー（（株）カタタ製）に入れ、80℃で加熱混練し、水を除去して樹脂分散型ジスアゾ系顔料を作製した。

（（株）カタタ製）に入れ、80℃で加熱混練し、水を除去して樹脂分散型ジスアゾ系顔料を作製した。

(7)

11
上記ジメチルシリキサーと水の混合物（固形分5.0%）
線状ポリエスデル樹脂
高分子型分散剤
【0051】そして、下記の方法をベンジエールミキサー
（三井鉱山（株）製）で混合後、エラストマーで溶*
非線状ポリエスデル樹脂

12
1.00部
5.0部
2.5部
9.4部

* 融混練し、粉砕、分級してイエロートナー粒子を得た。

上記樹脂分散型ジメチルシリキサー（C、I、P）
得られたイエロートナー粒子の体積平均粒径をコーン
ーカウスター（TA-II）で求めたところ8.5μmで
あった。上記イエロートナー粒子に対して疎水化処理し
たアノターゼ型酸化チタン微粒子を0.6%添加し、イ
エロートナーとした。

【0052】（比較例1〜3）実施例1において合成例
1〜3のかわりに比較合成例1〜3の顔料を使用する以
外は実施例1と同様にしてトナーを得た。

【0053】（アミン類の定数）以上の各合成例、比較
合成例で得られたジメチルシリキサー（THF）抽出液に含まれ
るアセトアセトマーキシルジブ、アセトアセトマー
トルイジブ、アセトアセトマーニンジブ、アセトア
セトマー2、5'-ジメトキシニンジブ、アセトアセトマー
ニンジブ、ニンジブ、ニンジブ、ニンジブ、2、
5'-ジメトキシニンジブを高速液体クロ
マトグラフィーにより分離、定量し、それらの含有率を求

1. エラストマーイエロートナー 6部
め、結果を表1に示す。なお、測定条件はオクタデシル
シラン系の充填剤を用い、メタノールと水の1：1混合
液を溶媒液とし、検出波長は235nmである。
【0054】（評価）実施例1〜4、比較例1〜3で得
た各イエロートナー4部と、平均粒径50μmのアノ
イノ粒子をシリコーンコートしたキヤリア9.6部を混合
して現像剤とし、市販のデジタルカラー複写機（150
℃で加熱定着）を用い、各イエロートナー0.8mg/
cm²をデジタルカラー複写機で紙上に連続して100
0枚複写する際の臭気を評価した。評価方法、基準は臭
気テスト1と同様である。結果を表2に示す。
<臭気評価方法>
○：殆ど臭気を感じない。
△：やや臭気を感じるが実用上気にならない。
×：臭気を感じるために気になる。

【0055】
【表1】

(8)

合成例及び実施例	残留カラーとその含有率	芳香族アミン類とその含有率	残留アミン類の含有率
合成例1 C.I.P. 110-13	747474-0-7-2 10ppm以下	m-キリ 5ppm以下	15ppm以下
合成例2 C.I.P. 110-14	747474-0-7-2 10ppm以下	o-14 5ppm以下	15ppm以下
合成例3 C.I.P. 110-14	747474-0-7-2 10ppm以下	m-キリ 1ppm以下	2ppm以下
合成例4 C.I.P. 110-83	747474-2.5-3-4 10ppm以下	2.5-3-4-4-4-4-4 35ppm以下	115ppm以下
比較例1 C.I.P. 110-17	747474-0-7-2 4ppm以下	o-7-2 1ppm以下	5ppm以下
比較例2 C.I.P. 110-17	747474-0-7-2 1ppm以下	m-キリ 39ppm	2ppm以下
比較例3 C.I.P. 110-13	747474-0-7-2 9600ppm	m-キリ 59ppm	571ppm
比較例4 C.I.P. 110-14	747474-0-7-2 8500ppm	o-14 51ppm	851ppm
比較例5 C.I.P. 110-14	747474-0-7-2 453ppm	o-14 53ppm	506ppm
比較例6 C.I.P. 110-17	747474-0-7-2 8300ppm	o-7-2 43ppm	8343ppm
比較例7 C.I.P. 110-17	747474-0-7-2 442ppm	o-7-2 52ppm	494ppm

【0056】

【表2】

実施例	1	2	3	4	5	6
評価	△	0	1	0	3	4
判定	×	0	0	0	2	1
判定	合格	合格	合格	合格	合格	合格

【0057】

【発明の効果】本発明により、イエロートナー中のア
ミン類の含有量を低減することにより、使用時に臭気を生
じにくい静電荷発生用イエロートナーが得られる。殊
に平均粒径が0.3μm以下でアスベクト比が3以下の
ジメチルシリキサーを用いることによってOHPシート上の
光透過性を損なうことなく、鮮明性の良好なカラーのな
り得る。